MnAl₆ および MnAl₄ 相の結晶構造

大西 忠一*・中谷 義三*

Crystal structures of MnAl₆ and MnAl₄

UDC 669.715'74 : 548.7

ONISHI Tadakazu* and NAKATANI Yoshizo*

Crystal structures of intermetallic MnAl₆ and MnAl₄ phases, were determined by the powder X-ray diffraction method on the specimens extracted electrolytically from the binary alloy. The transformation reaction from MnAl₄ to MnAl₆ was also discussed. Results obtained were as follows.

(1) The MnAl₆ phase is a C-face centered orthorhombic structure, lattice parameters were measured as $a = 7.564\text{\AA}$, $b = 6.500\text{\AA}$, $c = 8.883\text{\AA}$, the space group is $D_{2h}^{17}-C_{mcm}$, and the density is 3.25g/cm^3 . The crystal composition is MnAl₆ and a unit cell contained 4 formula units.

(2) The MnAl₄ phase is a simple orthorhombic structure, lattice parameters are $a = 6.795\text{\AA}$, $b = 9.343\text{\AA}$, $c = 13.897\text{\AA}$, the space group is $D_{2h}^2-P_{nn}$, and the density is 3.65g/cm^3 . The crystal composition is MnAl₄ and a unit cell contained 12 formula units.

(Received March 24, 1975)

1. 緒 言

Al-Mn 系の平衡状態図に関する研究は数多いが、現在なお検討の余地が残されている。しかし、アルミニウム側に MnAl₆ および MnAl₄ という金属間化合物が存在するという点については一致して認められており、最近の Gödecke ら¹⁾ の研究によれば、MnAl₆ 相は 708°C で MnAl₄ 相より包晶反応によって生じ、ほとんど固溶範囲をもたずほぼ化学量論的組成である 14.29 at% に存在する。MnAl₄ 相は 923°C で Mn₄Al_{11(H)} 相より包晶反応によって生じ、わずかの固溶範囲をもち中心組成は 20 at% である。(Fig. 1)

これらの金属間化合物の結晶構造に関しても多くの研究があるが、MnAl₆ 相についての結果はほぼ一致しており^{1)~6)}、Nicol⁷⁾ によって行われた詳細な X 線解析結果によればこの相は底心斜方晶構造を有し、格子定数は $a = 6.498\text{\AA}$, $b = 7.552\text{\AA}$, $c = 8.870\text{\AA}$ で空間群 $D_{2h}^{17}-C_{mcm}$ であり、ユニットセルは 4 分子の MnAl₆ すなわち Mn₄Al₂₄ であることが示されている。

一方、MnAl₄ 相の結晶構造に関する報告は比較的少ない。Hofmann²⁾ は六方晶構造で $a = 28.35\text{\AA}$, $c = 12.36\text{\AA}$ としたが、最近 Vengrenovich ら^{8),9)} は斜方晶構造であ

ることを認め、格子定数 $a = 7.230\text{\AA}$, $b = 7.629\text{\AA}$, $c = 8.765\text{\AA}$, 空間群 $D_{2h}^4-P2_12_12_1$ でユニットセルは 6 分子の MnAl₄ よりなると報告している。このように MnAl₄ 相の構造については相反した結果があり確定していない。

Al-Mn 系合金は実用アルミニウム合金の一つでもあ

Fig. 1 Phase diagram of Al-Mn system. (by T. Gödecke et al.)

* 大阪府立大学工学部 (堺市)。Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture (Sakai).

り、また、添加元素としてのマンガンは多くの合金に使用されている。これらの合金では Mn 系の化合物がしばしば認められ合金の性質に様々な影響をおよぼしている。これらの効果は化合物相の結晶構造とも密接に関係している。また、急冷された合金においてはマンガンは過飽和に固溶されるとともに不平衡な凝固を生じ、 MnAl_6 相の晶出が抑制されて不平衡相として MnAl_4 相が晶出することも知られており^{8), 9), 10)}、このような強制固溶あるいは不平衡凝固した Al-Mn 合金は熱的な安定性が高く、固溶体の分解は容易には起こらないことが知られている^{11)~14)}。Vengrenovich ら^{8), 9)} は不平衡相を含む固溶体の熱的安定性を化合物相の結晶構造と結び付け、不平衡相が安定相に変態する際に放出される過剰溶質原子がマトリックスの溶質濃度を維持し、その分解を遅らせることが熱的安定性の高い原因であるとしている。

そこで、この実験では MnAl_6 と MnAl_4 相の結晶構造を確かめ、合わせてこれらの変態反応を考察するために Al-Mn 二元合金より電解抽出した結晶について X 線により解析を行なった。

2. 実験方法

実験に供した MnAl_6 結晶は以下のようにして作製した。99.99% Al と 99.9% Mn とから Al-3% Mn 合金を溶解鋳造し、これを約 1000°C に再加熱して完全に溶解したのち 680°C (液相と MnAl_6 の二相領域) まで徐冷した。この温度で約 2 時間保持して初晶 MnAl_6 を十分に成長晶出させてから冷水中に焼入れた。この試料から 5% HCl 水溶液を電解液として化合物結晶を電解抽出した。えられた結晶は洗浄乾燥のち顕微鏡下において初晶として晶出した粗大な MnAl_6 結晶のみを選別し、以後の実験に供した。 MnAl_4 結晶も同様の手順により Al-7% Mn 合金より電解抽出した。この場合の徐冷保持温度は 750°C (液相と MnAl_4 の二相領域) である。

結晶の密度はピクノメーターを用いて行ない、また、約 50 mg の結晶を化学分析して結晶組成を求めた。

結晶構造の解析は粉末 X 線回折法により行なった。電解抽出した結晶をメノー乳鉢で 400 メッシュ以下にまで破碎したのち、歪を除くためにアルゴンガスを流した炉中で 400°C 1 時間焼鈍した。このようにして作った粉末試料を粘結剤としての微量のデンプンとともに方向性をもたないように十分注意しながら平板試料にした。X 線回折は Cu・K α 線を用いたディフラクトメーターによって行なった。回折強度の記録は回折角 2θ の 1.5 分毎に 20 秒間計数することで行なった。測定した角度範囲は装置の制約上 2 度から 157 度までである。回折角度の測定は最大回折強度を与える角度で行ない、その回折強度はバックグラウンドの計数値を引いた全計数値で評価し、

最大強度の回折線を基準として他はこれに対する比率で表示することとした。観測強度に対する補正および相対積分強度の計算においてはローレンツ因子と偏光因子とのみを考慮し、他の補正因子については省略した。

3. MnAl_6 相の結晶構造

電解抽出した MnAl_6 相の粉末 X 線回折測定結果は Table 1 に示した。すべての回折線は斜方晶格子で指数付けすることができ、その面指数と面間距離の計算値も Table 1 に同時に記している。斜方晶格子としてえられた格子定数は次の通りである。

$$a = 7.564 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

$$b = 6.500 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

$$c = 8.883 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

この値は既に報告されている値^{2), 3), 6), 7)} とほぼ一致している。

この構造のもつ空間群を決定するために面指数に現われた消滅則を調べると、

$$hkl: h + k = 2n$$

$$okl: (k = 2n)$$

$$hol: l = 2n, (h = 2n)$$

$$hko: (h + k = 2n)$$

$$hoo: (h = 2n)$$

$$oko: (k = 2n)$$

$$ool: (l = 2n)$$

という消滅則が認められた。このような消滅則を示す斜方晶の空間群としては $C_{mc}2_1$ 、 C_{2cm} と C_{mcm} の 3 種類が考えられる。これらの間を区別するために Wilson の統計分布法^{15), 16)} にしたがって (*hol*) と (*hko*) 回折線群についてその強度分布を調べた。この方法によれば、 $C_{mc}2_1$ 構造は (*hol*) 回折線が非対称分布、(*hko*) 回折線が中心対称分布を示し、 C_{2cm} 構造は逆に (*hol*) が中心対称、(*hko*) が非対称な分布を示す。これに対して C_{mcm} 構造は (*hol*)、(*hko*) 回折線ともに中心対称分布を示すことが分かっている¹⁶⁾。

MnAl_6 結晶についての結果は Fig. 2 に示したように (*hol*)、(*hko*) とともに明らかに中心対称分布をとっている。このことは MnAl_6 結晶が $D_{2h}^{17} - C_{mcm}$ という空間群をもっていることを示している。この構造は底心斜方晶構造である。

電解抽出した結晶の約 50 mg を化学分析した結果は Mn 25.25 wt(14.23 at)% と Al 74.58 wt(85.66 at)% であった。分析値の和が 100% にならないのは分析誤差を含むことによる。分析値より与えられるこの結晶の組成は $\text{MnAl}_{6.02}$ となり、ほぼ正確に MnAl_6 という分子組成を示し、従来からの結果と一致している。

ピクノメーターによって測定したこの結晶の密度は

Table 1 X-ray diffraction data of the MnAl_6 phase extracted electrolytically from a binary alloy. Orthorhombic indices within $\pm 0.001\text{\AA}$: $a = 7.564\text{\AA}$, $b = 6.500\text{\AA}$, $c = 8.883\text{\AA}$

2θ	d_{obs}	I/I_0	hkl	d_{calc}	2θ	d_{obs}	I/I_0	hkl	d_{calc}
17.92	4.9497	100	110	4.9299	65.12	1.4321	11	423	1.4309
20.49	4.3343	15	111	4.3106	66.83	1.3987	10	512	1.3984
23.41	3.7999	59	200	3.7818	69.75	1.3471	9	026	1.3473
26.88	3.3167	31	112	3.2998	70.61	1.3328	7	243	1.3332
27.33	3.2631	34	020	3.2502	71.31	1.3214	11	334	1.3210
29.15	3.0634	10	021	3.0523	71.89	1.3121	12	044	1.3115
30.95	2.8892	8	202	2.8794	74.69	1.2698	11	226	1.2692
34.04	2.6337	10	022	2.6229	74.80	1.2682	10	151	1.2682
35.20	2.5495	15	113	2.5383	75.33	1.2606	15	600	1.2606
36.27	2.4767	20	220	2.4649	75.91	1.2524	6	316	1.2527
37.69	2.3866	7	221	2.3752	76.77	1.2405	22	530	1.2404
38.39	2.3447	16	310	2.3506	77.72	1.2277	27	514	1.2277
39.55	2.2767	76	311	2.2724	80.84	1.1880	5	442	1.1876
40.56	2.2225	19	004	2.2208	81.90	1.1752	8	620	1.1753
41.12	2.1933	80	023	2.1889	84.50	1.1456	5	351	1.1458
41.79	2.1597	67	222	2.1553	84.72	1.1432	6	245	1.1430
43.38	2.0841	100	130	2.0830	87.08	1.1182	15	352	1.1183
43.51	2.0782	10	312	2.0776	89.31	1.0959	8	604	1.0963
44.58	2.0308	75	131	2.0280	89.69	1.0923	8	623	1.0924
44.72	2.0247	85	114	2.0248	90.63	1.0834	6	060	1.0834
47.37	1.9174	8	204	1.9150	91.38	1.0764	15	353	1.0764
47.94	1.8960	42	223	1.8944	106.72	0.9599	7	606	0.9598
49.44	1.8419	7	313	1.8410	111.00	0.9346	10	461	0.9348
52.56	1.7396	12	402	1.7398	114.32	0.9168	5	171	0.9168
53.66	1.7066	5	133	1.7037	114.45	0.9161	5	229	0.9163
55.61	1.6513	10	224	1.6499	115.53	0.9106	5	356	0.9109
56.51	1.6271	6	040	1.6251	115.95	0.9085	5	644	0.9088
56.93	1.6161	6	331	1.6159	116.06	0.9080	10	820	0.9078
59.92	1.5424	7	332	1.5412	120.20	0.8885	7	0.0.10	0.8883
60.24	1.5349	12	422	1.5339	120.72	0.8862	7	734	0.8866
62.11	1.4931	24	240	1.4931	124.29	0.8712	7	370	0.8714
63.00	1.4742	33	510	1.4734	135.20	0.8331	5	608	0.8332
63.11	1.4719	30	241	1.4724	136.24	0.8300	6	911	0.8298

$3.25 \pm 0.05\text{g/cm}^3$ であつた。密度，格子定数とユニットセルに含まれる原子数との間の関係は，

$$\rho \cdot V = Z \cdot M/N$$

ρ : 密度, V : ユニットセルの体積, Z : 分子数,
 M : 分子の質量, N : アボガドロ数

で表わされるので，結晶の組成を分析の結果にしたがつて MnAl_6 とするとユニットセルに含まれる分子数は $Z = 3.94 \div 4$ となる。一方，密度と格子定数とからユニットセルに含まれる質量 (ZM) を求めると $Z \cdot M = 855 \text{ a.m.u.}$ となる。ユニットセルには 4Mn 原子 (220 a.m.u.) を含むと仮定すると残りの質量 635 a.m.u. は $23.53 \div 24\text{Al}$ 原子 (648 a.m.u.) に相当することとなる。

これは分析結果と一致して結晶組成として MnAl_6 を与え，ユニットセルはその4分子より成ることが分かる。理論的に計算したこの結晶の密度は 3.300g/cm^3 である。

このような結果は Nicol⁷⁾ によつて示されたX線による解析結果と正確に一致している。彼によればユニットセル内の各原子が占める原子位置とそのパラメーターは **Table 2** に示したようなものである。結晶構造が完全に決定されるためにはユニットセル内に配置された原子位置から計算される相対積分強度が観測結果と一致しなければならない。そこで，低角側で観測できる数本の回折線について観測値と **Table 2** に示したパラメーターを用いて計算した相対積分強度とを比較したものを **Table 3**

Fig. 2 Intensity distribution in the (h0l) and (hk0) sets. $N(z)$ is the fraction of intensities less than $z\%$ of the mean intensity.

に示す。この計算によつて全体的傾向としてはほぼ一致しているが、(112)回折線に対する計算値が高くなり過ぎることが分かった。そこで 8-f 位置のパラメーター Z のみを修正 (Table 2 の * 印, $Z = 0.137$) して計算をやり直した結果も Table 3 にともに記した。これによれば観測値との一致もほぼ満足できるものであることが分かる。このことは Nicol によつて示された原子位置パラメーターは多少修正する必要があるが、大略において正しい構造を示していると結論することができる。

Table 2 Atomic parameters of $MnAl_6$ crystal by A. D. I. Nicol.

atom	position	atomic parameter		
		x	y	z
4 Mn	4 c	0	0.457	$\frac{1}{4}$
8 Al ₍₁₎	8 e	0.324	0	0
8 Al ₍₂₎	8 f	0	0.140	0.102
8 Al ₍₃₎	8 g	0.317	0.284	$\frac{1}{4}$

* is the modified value for the calculation in table 3.

Table 3 Calculated relative integrated intensities for some diffraction lines of $MnAl_6$ crystal.

line	relative integrated intensities		
	I_{obs}	I_{Nicol}	I_{calc}
110	100	100	100
111	15	11	2
200	59	31	30
112	31	58	18
020	34	20	20

Note: I_{obs} -observed intensity, I_{Nicol} -calculated using Nicol's parameter, I_{calc} -calculated using the modified value in table 2.

この原子位置パラメーターを考慮して $MnAl_6$ 相の結晶構造を模式的に描くと **Fig. 3** のようになる。Mn 原子は $\frac{1}{4}C$ と $\frac{3}{4}C$ の高さで (001) 面に平行に存在し、Al₁ 原子はやはり (001) 面に平行に 0 と $\frac{1}{2}C$ の高さで入り、Al₂ 原子は (100) 面にある。Al₃ 原子は (001) 面に平行で $\frac{1}{4}C$ と $\frac{3}{4}C$ の高さ、すなわち Mn 原子と同じ面上に配列している。Mn 原子の配位数は10ですべて Al 原子であり、Al 原子の配位数は11となっている。

4. $MnAl_6$ 相の結晶構造

電解抽出した $MnAl_6$ 相のX線回折結果は **Table 4** に示した。すべての回折線はやはり斜方晶格子で指数付けできた。その面指数と面間距離の計算値も Table 4 に示している。格子定数として求めた値は次の通りである。

$$a = 6.795 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

$$b = 9.343 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

$$c = 13.897 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

回折線の面指数に現われた消滅則は、

$$hkl: \text{No Conditions}$$

$$okl: k + l = 2n$$

$$hol: l + h = 2n$$

$$hko: h + k = 2n$$

$$hoo: (h = 2n)$$

$$oko: (k = 2n)$$

$$ool: (l = 2n)$$

であり、このような消滅則を与える斜方晶構造として求められる唯一の可能な空間群は $D_{2h}^{14} - P_{nnn}$ である。

電解抽出した結晶の約 50 mg を化学分析した結果は

Fig. 3 Distribution of atoms in the unit cell of $MnAl_6$.

Table 4 X-ray diffraction data of the MnAl_4 phase extracted electrolytically from a binary alloy. Orthorhombic indices within $\pm 0.001\text{\AA}$: $a = 6.795\text{\AA}$, $b = 9.343\text{\AA}$, $c = 13.897\text{\AA}$

2θ	d_{obs}	I/I_0	hkl	d_{calc}	2θ	d_{obs}	I/I_0	hkl	d_{calc}
12.82	6.9050	10	002	6.9485	41.96	2.1531	30	224	2.1552
14.35	6.1720	50	101	6.1047	42.40	2.1317	100	116	2.1343
16.09	5.5083	30	110	5.4955	42.94	2.1062	90	142	2.1050
17.44	5.0848	30	111	5.1104	43.59	2.0763	20	026	2.0751
19.05	4.6586	10	020	4.6713	44.00	2.0579	30	233	2.0570
20.55	4.3218	10	112	4.3103	44.49	2.0347	90	303	2.0349
21.43	4.1463	10	013	4.1502	46.86	1.9371	20	044	1.9383
26.27	3.3923	20	200	3.3977	47.45	1.9144	20	206	1.9138
26.50	3.3634	30	122	3.3673	51.62	1.7691	10	235	1.7700
30.12	2.9669	60	123	2.9606	53.95	1.6981	10	400	1.6989
32.11	2.7874	20	024	2.7877	55.94	1.6423	5	325	1.6436
33.10	2.7063	30	221	2.6956	72.70	1.2995	10	521	1.2993
34.18	2.6232	30	132	2.6218	74.41	1.2738	30	2.1.10	1.2743
34.69	2.5858	60	033	2.5844	75.52	1.2579	20	347	1.2580
34.86	2.5750	10	105	2.5725	76.28	1.2472	20	1.3.10	1.2475
39.82	2.2637	70	231	2.2651	92.84	1.0633	20	185	1.0634
40.35	2.2352	20	301	2.2357	119.62	0.8911	10	4.5.11	0.8911
41.17	2.1925	30	134	2.1947	121.25	0.8839	10	581	0.8840
41.46	2.1779	20	232	2.1799					

Mn 33.28 wt (19.68 at)% と Al 66.30 wt(80.02 at)% であった。分析値の和が 100%にならないのは分析誤差を含むことによる。分析値よりえられるこの結晶の組成は $\text{MnAl}_{4.07}$ となり、今までの研究結果と一致する。

この結晶のピクノメーターで測定した密度は $3.65 \pm 0.05\text{g/cm}^3$ であった。分析結果にしたがって結晶組成を MnAl_4 とすると、ユニットセルに含まれる分子数は $Z = 11.91 \div 12$ となる。密度と格子定数とから求めたユニットセルに含まれる質量は $ZM = 1940 \text{ a.m.u.}$ であるので、ユニットセルには 12Mn 原子 (659 a.m.u.) を含むと仮定すると残りの質量 1281 a.m.u. は $47.48 \div 48\text{Al}$ 原子 (1295 a.m.u.) に相当する。これはやはり MnAl_4 という分子組成を与え、それゆえ、この結晶は MnAl_4 をユニットとしてその12分子よりなる構造をもつことが分かる。理論的に計算したこの結晶の密度は 3.677g/cm^3 である。

この実験で観測された MnAl_4 相の回折パターンはかなりの程度まで Hofmann ら²⁾ の報告している六方晶格子で指数付けすることができた。しかし、正確な一致はえられず、このある程度までの一致は彼らの報告している格子定数の値がひじょうに大きいことによると考えられる。また、本実験の結果は、同じ斜方晶構造を報告している Vengrenovich ら^{8),9)} の結果とも格子定数、空間群はもとより、回折パターンそのものがかなり異なつて

いる。彼らの結果は急冷不平衡凝固に関するもので、ここに検討の余地があると思われるが、詳細は明らかでない。

5. 変態反応に関する一考察

MnAl_4 から MnAl_6 への変態は状態図によれば 708°C で可逆的に起きるが、Al-Mn 系合金は不平衡凝固を起こしやすく、Al-Mn 合金を急冷凝固すると過飽和固溶体を形成したり、 MnAl_6 の晶出領域でも MnAl_4 が不平衡相として生じることも知られている^{2),8)~10)}。このような合金は熱的安定性が高く、種々の方面からその説明が試みられているが^{8),11)~14)}、Vengrenovich ら^{8),9)} は MnAl_4 から MnAl_6 への変態がその一因をなすと報告している。すなわち、彼らによれば、この変態には過剰 Mn 原子の放出を伴い、これがマトリックスの分解を遅らせるとしている。

本実験でえた両相のユニットセルはそれぞれ $\text{Mn}_{12}\text{Al}_{48}$ と $\text{Mn}_4\text{Al}_{24}$ であり、前者は後者の約2倍の体積を有している。それゆえ、同様の変態反応式を考えると

となり、1ユニットの MnAl_4 が2ユニットの MnAl_6 に変態する間に4原子の Mn が放出される。もし、このような反応が起こっていると仮定すると、変態反応によって放出されたような原子はより活性であろうから、その

一部がマトリックス中に固溶し、その分解が始まるまで留まるということは十分考えうる。とすれば、マトリックスのMn濃度は高く維持され、熱的安定性が保たれると考えられる。

類似のことは他の系、例えば Al-Cr 系でも考えられており^{17)~19)}、不平衡相を含む合金の熱的安定性がその不平衡相の平衡相への変態反応とも関連しているということは十分考えうる。

6. 総 括

Al-Mn 二元合金より電解抽出した MnAl_6 および MnAl_4 相の結晶構造を粉末X線回折法により解析し、次のような結果をえた。

(1) MnAl_6 相は底心斜方晶構造で、格子定数は $a = 7.564\text{\AA}$, $b = 6.500\text{\AA}$, $c = 8.883\text{\AA}$, 空間群 $D_{2h}^{17} - C_{mcm}$, 密度 3.25g/cm^3 であった。分析結果およびX線回折結果から結晶の分子組成は MnAl_6 でユニットセルはその4分子、すなわち $\text{Mn}_4\text{Al}_{24}$ であることが分かった。

(2) MnAl_4 相は単斜方晶構造で、格子定数は $a = 6.795\text{\AA}$, $b = 9.343\text{\AA}$, $c = 13.897\text{\AA}$, 空間群 $D_{2h}^2 - P_{nnn}$, 密度 3.65g/cm^3 であった。結晶組成は MnAl_4 でユニットセルはその12分子、すなわち $\text{Mn}_{12}\text{Al}_{48}$ であった。

参 考 文 献

- 1) T. Gödecke and W. Köster: Z. Metallkde., **62** (1971), 727.
- 2) W. Hofmann: Aluminium, **20** (1938), 867.
- 3) M. A. Taylor: Acta Met., **8** (1960), 256.
- 4) O. Izumi, D. Oelschlägel and A. Nagata: Trans. JIM, **9** (1968), 227.
- 5) D. Oelschlägel, 河野, 和泉: 軽金属, **20** (1970), 531.
- 6) D. B. Goel, P. Furrer and H. Warlimont: Aluminium, **50** (1974), 511.
- 7) A. D. I. Nicol: Acta Cryst., **6** (1953), 285.
- 8) R. D. Vengrenovich and V. I. Psarev: Izv. Akad. Nauk SSSR, Met., (1969), No. 4, 161.
- 9) R. D. Vengrenovich and V. I. Psarev: Fiz. Metal. Metalloved., **29** (1970), 540.
- 10) G. Falkenhagen and W. Hofmann: Z. Metallkde., **43** (1952), 69.
- 11) N. N. Sirato: Zh. Tekhn. Fiz., **18** (1948), 1136.
- 12) A. Nagata, D. Oelschlägel, Y. Takeuchi and I. Obinata: Trans. JIM, **10** (1969), 52.
- 13) 市川, 大橋, 池田: 金属学会誌, **34** (1970), 929.
- 14) J. J. Theler and P. Furrer: Aluminium, **50** (1974), 467.
- 15) A. J. C. Wilson: Acta Cryst., **2** (1949), 318.
- 16) International tables for X-ray crystallography, Vol. 2, Kynoch Press, Birmingham, (1952), 355.
- 17) R. D. Vengrenovich and V. I. Psarev: Izv. Akad. Nauk SSSR, Met., (1970), No. 5, 186.
- 18) V. I. Psarev, R. D. Vengrenovich and A. V. Kuznetsov: Zh. Fiz. Khim., **48** (1974), 767.
- 19) 大西, 中谷: 未発表